

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-166891

(43)Date of publication of application : 24.06.1997

---

(51)Int.Cl. G03G 9/097  
G03G 9/08

---

(21)Application number : 08-270687

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 14.10.1996

(72)Inventor : TAKIGUCHI TAKESHI  
FUJITA RYOICHI  
TAYA MASAOKI  
IDA TETSUYA  
KANBAYASHI MAKOTO  
IIIDA HAGUMU  
OKADO KENJI

---

(30)Priority

Priority number : 07289228    Priority date : 12.10.1995    Priority country : JP

---

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE AND ELECTRIC CHARGE  
IMAGE CONTROLLING AGENT FOR TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To ensure high developing performance and high transferability and to give high image quality by using an electric charge controlling agent formed from prescribed amts. of an arom. carboxylic acid deriv., its metallic compd., an inorg. anion and an inorg. cation.

SOLUTION: This toner has toner particles contg. at least a bonding resin, a colorant and an electric charge controlling agent formed from an arom. carboxylic acid deriv. selected from among arom. oxycarboxylic acids and arom. alkoxycarboxylic acids, a metallic compd. of the arom. carboxylic acid deriv., an inorg. anion and an inorg. cation. When the amts. of the arom. carboxylic acid deriv., the metallic compd. and the inorg. anion are represented by A (wt.%), B (wt.%) and C (ppm), respectively, the conditions of 1:99 A:B 20:80 and C 102 are satisfied.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3135507

[Date of registration] 01.12.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3135507号  
(P3135507)

(45) 発行日 平成13年2月19日 (2001. 2. 19)

(24) 登録日 平成12年12月1日 (2000. 12. 1)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

G 0 3 G 9/097

G 0 3 G 9/08

3 4 4

請求項の数34(全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平8-270687

(22) 出願日 平成8年10月14日 (1996. 10. 14)

(65) 公開番号 特開平9-166891

(43) 公開日 平成9年6月24日 (1997. 6. 24)

審査請求日 平成11年2月24日 (1999. 2. 24)

(31) 優先権主張番号 特願平7-289228

(32) 優先日 平成7年10月12日 (1995. 10. 12)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 ▲瀧▼口 剛

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 藤田 亮一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 田谷 真明

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 100090538

弁理士 西山 恵三 (外1名)

審査官 木村 史郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及びトナー用電荷制御剤

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂、着色剤及び電荷制御剤を少なくとも含有するトナー粒子を有する静電荷像現像剤において、該電荷制御剤は、芳香族オキシカルボン酸及び芳香族アルコキシカルボン酸から選択される芳香族カルボン酸誘導体、該芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物及び無機陰イオンと無機陽イオンとから形成された無機化合物を有し、

該芳香族カルボン酸誘導体、該芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物及び該無機陰イオンの含有量をそれぞれ A (wt. %), B (wt. %), C (ppm) としたとき、A, B, C が下記条件

$$1/99 \leq A/B \leq 10/90$$

$$10^2 \leq C$$

を満足することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

2

【請求項2】 無機化合物の陰イオン及び無機化合物の陽イオンの含有量のそれぞれを C (wt. %) 及び D (wt. %) とすると、C 及び D が下記条件  $3 \times 10^2 \leq C + D$

を満足する請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 C (ppm) が  $2 \times 10^2$  ppm 以上である請求項2に記載のトナー。

【請求項4】 無機化合物の陽イオンがアルカリ金属イオンである請求項1乃至3のいずれかに記載のトナー。

【請求項5】 無機化合物の陰イオンが硫酸イオン又はハロゲンイオンである請求項1乃至4のいずれかに記載のトナー。

【請求項6】 芳香族カルボン酸誘導体が置換基としてアルキル基を有する請求項1乃至5のいずれかに記載のトナー。

3

【請求項 7】 芳香族カルボン酸誘導体は、サリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ヒドロキシナフトエ酸及びアルキルヒドロキシナフトエ酸からなるグループから選択される化合物である請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 8】 芳香族カルボン酸誘導体が 3, 5-ジターシャリーブチルサリチル酸又は 5-ターシャリーオクチルサリチル酸である請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 9】 芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物の該金属の価数が 2 以上である請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 10】 電荷制御剤がジターシャリーブチルサリチル酸、ジターシャリーブチルサリチル酸のアルミニウム化合物、ナトリウムイオン及び硫酸イオンから形成されている請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 11】 電荷制御剤がジターシャリーブチルサリチル酸、ジターシャリーブチルサリチル酸のクロム化合物、ナトリウムイオン及び硫酸イオンから形成されている請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 12】 電荷制御剤がジターシャリーブチルサリチル酸、ジターシャリーブチルサリチル酸の亜鉛化合物、ナトリウムイオン及び塩素イオンから形成されている請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 13】 電荷制御剤が 5-ターシャリーオクチルサリチル酸、5-ターシャリーオクチルサリチル酸のアルミニウム化合物、ナトリウムイオン及び硫酸イオンから形成されている請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 14】 結着樹脂は、スチレン共重合体、ポリエステル樹脂及びエポキシ樹脂からなるグループから選択されるポリマーである請求項 1 乃至 13 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 15】 電荷制御剤は、結着樹脂 100 重量部当たり 0.5~1.5 重量部含まれている請求項 1 乃至 14 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 16】 電荷制御剤は、結着樹脂 100 重量部当たり 1~10 重量部含まれている請求項 1 乃至 14 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 17】 トナー粒子は、負帯電性を有する請求項 1 乃至 16 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 18】 電荷制御剤は、体積抵抗が  $9.5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  以下である請求項 1 乃至 14 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 19】 芳香族オキシカルボン酸及び芳香族アルコキシカルボン酸から選択される芳香族カルボン酸誘導体、該芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物及び無機陰イオンと無機陽イオンとから形成された無機化合物を有し、

4

該芳香族カルボン酸誘導体、該芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物及び該無機陰イオンの含有量をそれぞれ A (wt. %), B (wt. %), C (ppm) としたとき、A, B, C が下記条件

$$1/99 \leq A/B \leq 10/90$$

$$10^2 \leq C$$

を満足することを特徴とするトナー用電荷制御剤。

【請求項 20】 電荷制御剤が無色、白色又は淡色である請求項 19 に記載の電荷制御剤。

【請求項 21】 無機化合物の陰イオン及び無機化合物の陽イオンの含有量のそれぞれを C (wt. %) 及び D (wt. %) とすると、C 及び D が下記条件

$$3 \times 10^2 \leq C + D$$

を満足する請求項 20 に記載の電荷制御剤。

【請求項 22】 C (ppm) が  $2 \times 10^2$  ppm 以上である請求項 21 に記載の電荷制御剤。

【請求項 23】 無機化合物の陽イオンがアルカリ金属イオンである請求項 19 乃至 22 のいずれかに記載の電荷制御剤。

【請求項 24】 無機化合物の陰イオンが硫酸イオン又はハロゲンイオンである請求項 19 乃至 23 のいずれかに記載の電荷制御剤。

【請求項 25】 芳香族カルボン酸誘導体が置換基としてアルキル基を有する請求項 19 乃至 24 のいずれかに記載の電荷制御剤。

【請求項 26】 芳香族カルボン酸誘導体は、サリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ヒドロキシナフトエ酸及びアルキルヒドロキシナフトエ酸からなるグループから選択される化合物である請求項 19 乃至 24 のいずれかに記載の電荷制御剤。

【請求項 27】 芳香族カルボン酸誘導体が 3, 5-ジターシャリーブチルサリチル酸又は 5-ターシャリーオクチルサリチル酸である請求項 19 乃至 24 のいずれかに記載の電荷制御剤。

【請求項 28】 芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物の該金属の価数が 2 以上である請求項 19 乃至 27 のいずれかに記載の電荷制御剤。

【請求項 29】 電荷制御剤がジターシャリーブチルサリチル酸、ジターシャリーブチルサリチル酸のアルミニウム化合物、ナトリウムイオン及び硫酸イオンから形成されている請求項 19 乃至 22 のいずれかに記載の電荷制御剤。

【請求項 30】 電荷制御剤がジターシャリーブチルサリチル酸、ジターシャリーブチルサリチル酸のクロム化合物、ナトリウムイオン及び硫酸イオンから形成されている請求項 19 乃至 22 のいずれかに記載の電荷制御剤。

【請求項 31】 電荷制御剤がジターシャリーブチルサリチル酸、ジターシャリーブチルサリチル酸の亜鉛化合物、ナトリウムイオン及び塩素イオンから形成されて

5

いる請求項 1 9 乃至 2 2 のいずれかに記載の電荷制御剤。

【請求項 3 2】電荷制御剤が 5-ターシャリーオクチルサリチル酸、5-ターシャリーオクチルサリチル酸のアルミニウム化合物、ナトリウムイオン及び硫酸イオンから形成されている請求項 1 9 乃至 2 2 のいずれかに記載の電荷制御剤。

【請求項 3 3】負電荷制御性を有する請求項 1 9 乃至 3 2 のいずれかに記載の電荷制御剤。

【請求項 3 4】 $9.5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  以下の体積抵抗値を有する請求項 1 9 乃至 3 3 のいずれかに記載の電荷制御剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真、静電記録のような画像形成方法における静電荷像を現像するためのトナー及びトナー用電荷制御剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては米国特許第 2, 297, 691 号、特公昭 42-23910 号公報及び特公昭 43-24748 号公報などに種々の方法が記載されている。

【0003】これらの電子写真法等に適用される現像方法としては、大別して乾式現像法と湿式現像法とがある。前者は、さらに二成分系現像剤を用いる方法と一成分系現像剤を用いる方法に分けられる。

【0004】これら乾式現像法に適用するトナーとしては、従来、天然あるいは合成樹脂中に染料、顔料を分散させた微粉体を使用されている。例えば、ポリスチレン等の結着樹脂中に着色剤を分散させたものを  $1 \sim 30 \mu\text{m}$  程度に微粉碎した粒子がトナーとして用いられている。磁性トナーとしては、マグネタイトの如き磁性体粒子を含有させたものが用いられている。また、二成分系現像剤の場合には、トナーは通常、鉄粉、磁性フェライト粒子の如きキャリア粒子と混合されて用いられる。

【0005】いずれのトナーも、現像される静電荷像の極性に応じて、正または負の電荷を有する必要がある。

【0006】トナーに電荷を保有せしめるためには、トナーの成分である樹脂の摩擦帯電性を利用することも出来るが、この方法ではトナーの帯電性が小さいので、現像によって得られる画像はカブリ易く、不鮮明なものとなりやすい。所望の摩擦帯電性をトナーに付与するために、帯電性を付与する染料、顔料、更には電荷制御剤を添加することが行われている。

【0007】今日、当該技術分野で知られている正摩擦帯電性電荷制御剤として、ニグロシン染料、アジン系染料、銅フタロシアニン顔料、4級アンモニウム塩あるいは、4級アンモニウム塩を側鎖に有するポリマー等が知られている。負摩擦帯電性電荷制御剤としては、モノアゾ染料の金属錯塩、サリチル酸、ナフトエ酸、ダイカル

6

ボン酸の金属錯塩、銅フタロシアニン顔料、酸成分を含む樹脂等が知られている。

【0008】これらの中で無色あるいは白色のものはカラートナー用電荷制御剤として検討されている。

【0009】無色、白色又は淡色の負摩擦帯電性電荷制御剤として、芳香族カルボン酸誘導体を使用した化合物が知られている。例えば、芳香族カルボン酸誘導体あるいは芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物を含有するトナーに関して、特公昭 55-42752 号公報（対応米国特許 No. 4206064）においてサリチル酸クロム化合物が、特開昭 63-2074 号公報、特開昭 63-33755 号公報及び特開平 4-83262 号公報においてはサリチル酸亜鉛化合物が、特開昭 63-208865 号公報、特開昭 63-237065 号公報及び特開昭 64-10261 号公報にはサリチル酸アルミニウム化合物が、特開平 4-347863 号公報には多環式芳香族オキシカルボン酸及び芳香族オキシカルボン酸金属化合物の混合物を含有せしめたトナーが提案されている。米国特許第 5, 346, 795 号においてはサリチル酸／サリチル酸アルミニウム化合物の混合物を重量比換算で  $1/4 \sim 4/1$  の割合で含有するトナーが開示されている。しかしながら、これら公報中に開示されているトナーはいずれも芳香族カルボン酸のみならず無機化合物の陰イオン及び陽イオンを同時には含んでおらず、高耐久性、高い現像性及び高い転写性は同時には達成し難いものであった。

【0010】非磁性カラートナーは磁性キャリア粒子と混合され二成分系現像剤として使用される場合が多い。

【0011】その際、現像剤は現像剤担持体表面に供給され、現像剤担持体内部に内蔵した磁石の磁力によって現像剤担持体表面に担持された後、静電潜像保持体表面に搬送され、静電潜像保持体表面に形成された静電荷像を現像剤中のトナーにより現像する方法が一般的である。

【0012】トナー像は記録用転写材料（一般には紙）上に転写され、最後に熱あるいは圧力のエネルギーにより転写材料上に固定化される。この現像及び転写の両過程においては、トナーは静電的に担持されているキャリア粒子上から静電潜像保持体上へあるいは静電的に担持されている静電潜像保持体上から転写材料上へと、逆方向への静電力により移動させられる。

【0013】このように、現像時及び転写時におけるトナーの移動は、キャリア粒子あるいは静電潜像担持体とのクーロン引力による束縛に打ち勝ち、剥離することにより開始される。さらに剥離時においてはトナー粒子表面の電荷とキャリア粒子あるいは静電潜像担持体表面上の反対極性の電荷とが、ある程度再結合し消滅することによってクーロン引力が減少することが、剥離エネルギー的に好ましい。

【0014】すなわち、反対極性の電荷同士の再結合を

7

促進させることによってトナーの現像性及び転写性は大きく向上し、結果として高画像濃度及びハイライト部の高画質化が達成されることとなる。

【0015】しかしながら、容易な電荷の再結合はトナー及びキャリアの混合時における摩擦帯電量を低下させることとなり、カブリの発生や耐久時のトナー飛散が発生しやすい。

【0016】前述の問題点と合わせ、トナーの流動性を向上させ、低湿環境下における帯電速度の低下及び高湿環境下における帯電量の低下を改良し、同時に、電荷の再結合による剥離エネルギーの減少を可能とする電荷制御剤が待望されている。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前述の如き問題点を解決し得る電荷制御剤及び静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0018】本発明の目的は、低湿下における帯電速度が速く、さらに高湿下においても高い摩擦帯電量を維持できる電荷制御剤を提供し、この電荷制御剤を用いることにより、カブリが少なく耐久性の良好な静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0019】本発明の目的は、粉体流動性が高く高画質画像が得られる静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0020】本発明の目的は、高い摩擦担持体量を維持しつつキャリアあるいは静電潜像担持体からのトナーの剥離を容易にし、高画像濃度及び高転写性達成可能な電荷制御剤を含有する静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0021】

【課題を解決するための手段】本発明は、結着樹脂、着色剤及び電荷制御剤を少なくとも含有するトナー粒子を有する静電荷像現像剤において、該電荷制御剤は、芳香族オキシカルボン酸及び芳香族アルコキシカルボン酸から選択される芳香族カルボン酸誘導体、該芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物及び無機陰イオンと無機陽イオンとから形成された無機化合物を有し、該芳香族カルボン酸誘導体、該芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物及び該無機陰イオンの含有量をそれぞれA (wt. %), B (wt. %), C (ppm) としたとき、A, B, C が下記条件

$$1/99 \leq A/B \leq 10/90$$

$$10^2 \leq C$$

を満足することを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

【0022】さらに、本発明は、芳香族オキシカルボン酸及び芳香族アルコキシカルボン酸から選択される芳香族カルボン酸誘導体、該芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物及び無機陰イオンと無機陽イオンとから形成された無機化合物を有し、該芳香族カルボン酸誘導体、該芳

8

香族カルボン酸誘導体の金属化合物及び該無機陰イオンの含有量をそれぞれA (wt. %), B (wt. %), C (ppm) としたとき、A, B, C が下記条件

$$1/99 \leq A/B \leq 10/90$$

$$10^2 \leq C$$

を満足することを特徴とするトナー用電荷制御剤に関する。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明において、芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物とは、芳香族カルボン酸誘導体のカルボキシル基上の酸素原子と金属との間に結合を有している化合物を指す。この結合は、イオン結合あるいは共有結合や配位結合の如き化学結合の形態である。該芳香族カルボン酸誘導体上のカルボキシル基以外の部位において該金属とさらなる結合を有していても構わない。

【0024】一般に、電荷制御剤として有機酸の金属化合物を用いたトナーは比較的高い摩擦帯電量を示す場合があるものの、高湿下においては帯電量の低下が見られ、低湿下においては帯電速度の低下が見られる。

【0025】この原因としては金属付近での水分の吸脱着が考えられ、高湿下では金属化合物への吸着水量が増大するため帯電量が低下し、低湿下では金属化合物中の吸着水が減少するため抵抗が高くなり帯電速度が低下するものと思われる。

【0026】本発明者等の検討において、トナー粒子中に金属化合物に加え有機酸も含有させることにより、高湿下での帯電量の低下及び低湿下での帯電速度の低下を抑え得ることが判明した。

【0027】その理由としては明らかではないが、共存する有機酸が静電的に安定化しようとして金属化合物に結合あるいは近傍に存在するため金属化合物への水の吸着がブロックされるためと考えられる。

【0028】但し、共存させる有機酸は金属化合物を構成する有機酸と同じものでなければ顕著な効果が見られない。これは有機酸の酸強度あるいは対称性などに基づく金属化合物の安定性に起因するものと考えられる。

【0029】ここで、有機酸の中でも特に芳香族カルボン酸誘導体の場合、高湿下においても高い摩擦帯電量が得られることが判明した。これに関しては、芳香族カルボン酸誘導体の場合、共鳴構造によりカルボキシル基の酸素上の負電荷密度が小さいため、金属と結合しても金属原子上の電子密度があまり上昇せず、金属化合物の負帯電能力が高いこと、及び立体的に大きい構造を持つために水分子をブロックしやすいことなどの理由が考えられる。

【0030】さらに、芳香族カルボン酸誘導体の中でも、置換基として少なくともヒドロキシ基あるいはアルコキシ基（好ましくは、炭素数1～6個のアルコキシ基）を有するものは、より高い帯電量を得ることが可能であった。これは、酸素原子を介しての芳香環との結合

による置換基効果によってカルボキシル基の酸素上の負電荷密度がより小さくなるためと考えられる。

【0031】金属化合物におけるその多様な効果は、該金属の価数及びイオン半径とも密接な関係にあることも見出されている。

【0032】この理由については、金属の価数及びイオン半径はカルボン酸との結合の強さと相関しており、金属の価数が高いほどまたイオン半径が小さいほどカルボン酸との結合が強固となるため、トナー製造時やトナーの長期使用時にも結合の切断が起こりにくく安定であり、トナーの結着樹脂中に安定に固定化されることによるものと考えられる。

【0033】本発明者等の検討によれば、金属化合物を構成する金属の価数としては2以上が特に好ましく、また、イオン半径としては「化学便覧基礎編ⅠⅠ」（改定3版、日本化学会編）718頁の表15・23中の数値を参考として、およそ0.8 Å以下の金属が好ましい結果を与えるものであった。金属としては、アルミニウム、クロム及び亜鉛が好ましい。中でも、アルミニウムが最も好ましい。

【0034】芳香族カルボン酸誘導体及び該芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物の含有比は、電荷制御剤中におけるそれぞれの含有量をA（wt. %）、B（wt. %）としたとき、

$$1/99 \leq A/B \leq 20/80$$

とすることが好ましい。また、

$$1/99 \leq A/B \leq 15/85$$

とするならばより好ましいものであり、特に

$$1/99 \leq A/B \leq 10/90$$

とした場合、顕著な効果を与えることができるものである。

【0035】 $A/B < 1/99$ の場合は、金属化合物を水分子からブロックするための芳香族カルボン酸誘導体の量が乏しく高湿下での帯電量が低下しやすい。像が得られない。一方、 $20/80 < A/B$ の場合には、金属化合物が完全に芳香族カルボン酸誘導体に覆われてしまうため、低湿下での帯電速度が低下しやすく、長期使用に際してカブリ、トナー飛散が発生しやすくなり、高画質な画像を形成し難くなる。

【0036】一方、帯電部位となる金属化合物を芳香族カルボン酸で過度にブロックすることは、金属化合物とキャリアあるいは静電潜像担持体との接触抵抗の増大から推測されるように、剥離時の電荷の再結合が妨げられ、トナーの現像性及び転写性が低下してしまう。

【0037】そこで、本発明者等が鋭意検討した結果、帯電特性は電子の移動により、また電荷の再結合はイオンの移動により制御するという機能分離の発想から、芳香族カルボン酸誘導体及び該芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物に加え無機化合物の陽イオン及び無機化合物の陰イオンも同時に含有する電荷制御剤をトナーに含有

させることに本発明者らは到達した。これにより、低湿環境下及び高湿環境下での帯電特性を維持したままトナーの現像性及び転写性の大幅な向上が達成可能となったものである。

【0038】一般にイオンによる電荷の再結合が行われる場合、トナーの帯電極性と同極性のイオンがトナー粒子中から外部へと移動すると考えられ、本発明における負帯電用電荷制御剤においては含有される陰イオンがトナー粒子中から外部へと移動するものと思われる。本発明者等の検討ではこの陰イオンが有機化合物である場合、現像性及び転写性の向上効果はほとんどみられないことが明らかとなった。

【0039】これは、有機化合物の陰イオンの場合、無機化合物の陰イオンとは異なり、対陽イオンとの結合が共有結格的であるため分極が小さく、イオン対全体として中性に近いためにキャリア粒子あるいは静電潜像保持体表面の正電荷より受ける静電的引力が弱い陰イオンの移動が起こりにくいのではないかと推測される。陰イオンは硫酸イオン又はハロゲンイオンが好ましい。

【0040】一方、陰イオンと共にトナー中に共存する陽イオンも、剥離エネルギーの減少による現像性及び転写性の改良の多大な影響を及ぼすことが本発明者等の検討において判明している。

【0041】電荷制御剤に含有される陽イオンが有機化合物である場合、やはり現像性及び転写性の向上効果はほとんど見られない。

【0042】これは、陰イオンが有機化合物である場合と同様にイオン対全体としての分極が小さいため静電的引力による陰イオンの移動が起こりにくいためと推測される。

【0043】さらに、本発明の電荷制御剤に含有される無機化合物陽イオンは、価数が少ないほど好ましく、イオン半径が小さいほどより好ましい。これは、対陽イオンの価数が小さいほど陰イオンとの結合が弱いため、現像時あるいは転写時における陰イオン単独の移動が容易なこと、及びイオン半径が小さいほどハードなイオンとなり、陰イオン及び陽イオン間の分極が大きくなるため、キャリア粒子あるいは静電潜像担持体表面の正電荷より受ける静電的引力が強くなり、トナー粒子中から外部への陰イオンの移動が起こりやすくなることにより、電荷の再結合が容易となることが原因と考えられる。

【0044】本発明者等の検討によれば、無機化合物の陽イオンとしては特にアルカリ金属イオンが好ましいことが分かった。これは、アルカリ金属イオンが上述した陽イオンとして好ましい物性を特に満たしているからと考えられる。

【0045】ここで、無機化合物の陽イオン及び陰イオンの含有量は、陰イオン及び陽イオンのそれぞれの含有量を重量基準でC（ppm）、D（ppm）としたとき  $10^2 \leq C$  とすることが好ましく、 $2 \times 10^2 \leq C$  とす

11

ることがより好ましい。

【0046】さらには、 $3 \times 10^2 \leq C+D$ とすることがより一層好ましい結果を与えるものである。

【0047】 $C \geq 10^2$ の場合、電荷の再結合が円滑に進行し、現像性及び転写性が向上する。 $C+D \geq 3 \times 10^2$ の場合、電荷の再結合が十分であり低湿下での帯電速度が向上し、カブリやトナー飛散の発生が防止でき、トナーの耐久性が向上する。

【0048】無機化合物の陰イオンの含有量(C)は、より好ましくは $2 \times 10^2$ 乃至7000ppm、さらに好ましくは3000乃至6000ppmが良い。また、無機化合物の陽イオンの含有量は、より好ましくは100乃至40000ppm、さらに好ましくは200乃至30000ppmが良い。

【0049】さらに本発明者等の検討では、帯電制御剤の抵抗特性も現像性及び転写性に大きく影響することを見出している。帯電制御剤の抵抗値はそのまま含有されるイオンの移動の難易度を示していることにより、この抵抗値が小さい方が電荷の再結合も起こりやすいと考えられる。実際、本発明者等の検討によれば、具体的には後述する体積抵抗測定法において $9.5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の値を示す電荷制御剤が、現像性、転写性のいずれにおいても良好な結果を示した。この電荷制御剤の体積抵抗は、含有する無機化合物の陰イオン及び陽イオンのイオン種あるいは含有量によって調整することが可能であり、 $9.5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の値を持つように制御してやることが好ましい。より好ましくは、電荷制御剤は体積抵抗が $1 \times 10^6$ 乃至 $9.4 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ であることが良い。

【0050】電荷制御剤の添加量は、結着樹脂100重量部に対して0.5～15重量部とすることが好ましい。0.5重量部未満では前述の多様な効果が小さく、逆に15重量部を超えてしまうとキャリアスペントが発生しやすくなり耐久時の帯電量低下によるカブリあるいはトナー飛散が見られる場合がある。より好ましくは1～10重量部である。

【0051】本発明における電荷制御剤は、既成の方法で合成した芳香族カルボン酸の金属化合物に該芳香族カルボン酸、無機化合物の陰イオン及び陽イオンを添加して製造する方法、芳香族カルボン酸の金属化合物の合成途中で溶液のpH調整などにより1ステップで製造する方法など、任意の方法で製造することができる。

【0052】電荷制御剤を構成する芳香族カルボン酸誘導体は、置換基としてヒドロキシル基及びアルキル基を有していることが負荷電性制御性が向上するので好ましい。

【0053】さらに、芳香族カルボン酸誘導体は、安息香酸誘導体又はナフトエ酸誘導体が好ましい。具体的化合物としては、サリチル酸、炭素数1～12個のアルキル基を有するアルキルサリチル酸、炭素数1～12個の

12

アルキル基を2個有するジアルキルサリチル酸、ヒドロキシナフトエ酸及びアルキルヒドロキシナフトエ酸が好ましい。特に、3,5-ジ-ターシャリーブチルサリチル酸及び5-ターシャリーブチルサリチル酸が好ましい。

【0054】本発明のトナーには、従来の技術で述べたような公知の電荷制御剤と本発明の電荷制御剤を組み合わせ使用することもできる。含有させる方法としては、トナー粒子内部に添加する方法と外添する方法とがあるが、トナー粒子に内添する方が好ましい。

【0055】結着樹脂としては、ポリスチレン、ポリ- $\alpha$ -クロロスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン- $\alpha$ -クロロスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロロメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂等が挙げられる。中でも、スチレン共重合体、ポリエステル樹脂及びエポキシ樹脂が負帯電性トナーを形成する上で好ましい。

【0056】架橋されたスチレン系共重合体も好ましい結着樹脂である。

【0057】スチレン共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルのような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルのようなビニルエステル；エチレン、プロペン、ブチレンのようなエチレン系オレフィン；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンのようなビニルケトン；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチル

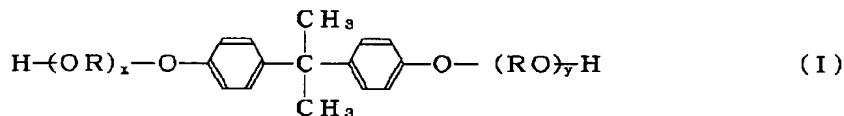


13

エーテルのようなビニルエーテルが挙げられる。これらビニル単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。

【0058】架橋剤としては、2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられる。例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンのような芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンのジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物が挙げられる。これらは単独もしくは混合して用いられる。

【0059】結合樹脂がスチレン-アクリル共重合体の場合、結合樹脂のTHF可溶分のゲルパミエーションクロマトグラフィ（GPC）による分子量分布で、分子量3千～5万の領域に少なくとも1つピーク（好ましくは、メインピーク）が存在し、分子量10万以上の領域に少なくとも1つピークが存在し、分子量10万以下の成分が50～90%となるような結合樹脂が好ましい。



（式中、Rはエチレンまたはプロピレン基であり、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、且つx+yの平均値は2～10である。）

【0064】着色剤として磁性材料を含有させて磁性トナーとして用いることができる。磁性微粉体の平均粒径としては、0.05～0.5μmが好ましく、より好ましくは0.1～0.4μmが良い。磁性微粉体の粒度の変動係数は、30%以下が良い。磁性トナー中に含有させる量としては結合樹脂100重量部に対し40～120重量部が好ましい。

【0065】磁性材料としては、マグネタイト、γ-酸化鉄、フェライト、鉄過剰型フェライトの如き酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属としてアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属との合金及びその混合物等が挙げられる。

【0066】トナー粒子にワックス成分を含有させても良い。

【0067】炭化水素ワックスとしては、アルキレンを高圧下でラジカル重合したアルキレンポリマー；低圧下でチーグラー触媒で重合したアルキレンポリマー；高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られるアルキレンポリマー；一酸化炭素、水素からなる合成ガスからアーグ法により得られる炭化水素の蒸留残分を水素添加して得られる合成炭化水素等が使用できる。これらの炭

14

【0060】結合樹脂がポリエステル樹脂の場合は、GPCによる分子量分布で、分子量3千～5万の領域に少なくとも1つピークが存在し、分子量10万以下の成分が60～100%となるような結合樹脂が好ましい。さらに好ましくは、分子量5千～2万の領域に少なくとも1つピークが存在するのが良い。

【0061】ポリエステル樹脂は定着性に優れ、カラートナーに適している。

【0062】特に一般式（I）で代表されるビスフェノール誘導体をジオール主成分とし、2個以上のカルボン酸またはその酸無水物またはその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分（例えばフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸など）とを共縮重合したポリエステル樹脂が、カラートナーとして、良好な帯電特性を有するのでより好ましい。

【0063】

【外1】

化水素ワックスのうち、特定の成分を抽出分別した炭化水素ワックスが特に適している。プレス発汗法、溶剤法、真空蒸留を利用した分別結晶方式などの方法によって、低分子量を除去したもの、低分子量分を抽出したもの、およびさらにこれから低分子量成分を除去したものなどが好ましい。

【0068】この他、マイクロクリスタリンワックス、カルナバワックス、サゾールワックス。パラフィンワックス等も用いることができる。

【0069】これらのワックスの分子量は、数平均分子量（Mn、ポリエチレン換算）が500～1200で、重量平均分子量（Mw）が800～3600のものが好ましい。分子量が上記範囲より小さくなると耐ブロッキング性、現像性に劣るようになり、上記範囲より分子量が大きくなると、良好な定着性、耐オフセット性が得にくくなる。

【0070】ワックスのMw/Mnが5.0以下が良く、より好ましくは3.0以下が良い。

【0071】これらワックスの含有量は結合樹脂100重量部に対し0.5～10重量部用いるのが効果的である。

【0072】着色剤としては、従来公知の有彩色及び黒色～白色の顔料が挙げられる。中でも親油性の高い有機顔料が好ましい。

【0073】たとえば、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、ベンジジンオ

15

レンジG, パーマネントレッド4R, ウオッチングレッドカルシウム塩, ブリリアントカーミン38, ファストバイオレットB, メチルバイオレットレーキ, フタロシアニンプール, ファーストスカイブルー, インダンスレンブルーBC等がある。

【0074】好ましくはポリ縮合アゾ系顔料, 不溶性アゾ系顔料, キナクリドン系顔料, イソインドリノン系顔料, ペリレン系顔料, アントラキノン系顔料, 銅フタロシアニン系顔料が高耐光性を有するので好ましい。

【0075】好ましいマゼンタ用着色顔料としては、  
C. I. ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、  
7、8、9、10、11、12、13、14、15、1  
6、17、18、19、21、22、23、30、3  
1、32、37、38、39、40、41、48、4  
9、50、51、52、53、54、55、57、5

10

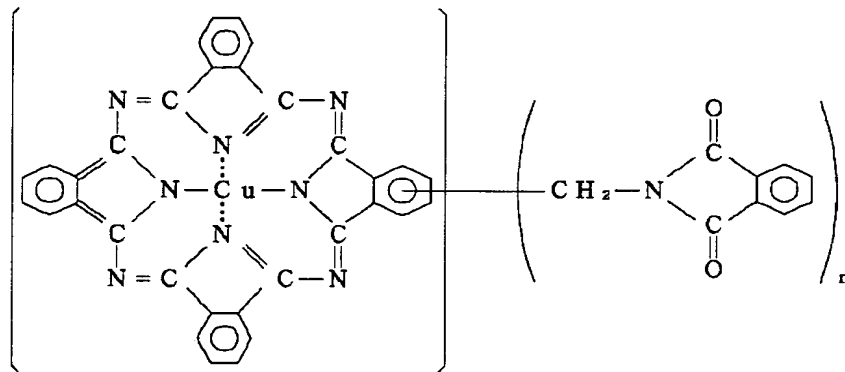
16

8、60、63、64、68、81、83、87、8  
8、89、90、112、114、122、123、1  
46、150、163、184、202、206、20  
7、209、238; C. I. ピグメントバイオレット  
19; C. I. バットレット1、2、10、13、1  
5、23、29、35等が挙げられる。

【0076】シアン用顔料としては、C. I. ピグメントブルー2、3、15、16、17; C. I. バットブルー6; C. I. アシッドブルー45又は(1)式で示される構造を有するフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1~5個置換した銅フタロシアニン顔料等が挙げられる。

【0077】

【外2】



【式中、nは1~5の正数を示す】

【0078】イエロー用着色顔料としてはC. I. ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、1  
1、12、13、14、15、16、17、23、6  
5、73、74、81、83、93、94、95、9  
7、98、109、120、128、138、147、  
151、154、166、167、173、180、1  
81; C. I. バットイエロー1、3、20等が挙げられる。

30

【0079】本発明においては、上記の着色剤の公知の製造工程におけるろ過工程前の顔料スラリーからただの一度も乾燥工程を程ずらして得られたペースト状顔料が好ましい。一度乾燥させた粉末の顔料を水系にもどして

40

【0080】有機顔料の含有量としては、OHPフィルムの透過性に対し敏感に反映するイエロートナーについては、結着樹脂100重量部に対して12重量部以下であり、好ましくは0.5~7重量部が好ましい。12重量部を上回ると、イエローの混合色であるグリーン、レッド、また、画像としては人間の肌の再現性が低下する。

【0081】マゼンタ又はシアンのカラートナーについては、結着樹脂100重量部に対しては15重量部以

50

下、より好ましくは0.1~9重量部が好ましい。

【0082】本発明のトナーはそのままでも良好な流動特性をもつが、さらに流動性向上剤を添加して用いても良い。

【0083】流動性向上剤としては、トナー粒子に添加することにより、流動性が添加前後を比較すると増加するものであれば、使用可能である。例えば、疎水性コロイダルシリカ微粉体、コロイダルシリカ微粉体、疎水性酸化チタン微粉体、酸化チタン微粉体、疎水性アルミナ微粉体、アルミナ微粉体、それらの混合粉体等が挙げられる。

【0084】トナーの製造にあたっては、熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機によって構成材料を良く混練した後、機械的な粉碎、分級によって得る方法; 結着樹脂溶液中に着色剤及び電荷制御剤等の材料を分散した後、噴霧乾燥することにより得る方法; 結着樹脂を生成するための単量体に所定材料を混合した単量体組成物を水系媒体中とこの乳化懸濁し、重合させることによりトナー粒子を得る重合トナー製造法が使用できる。

【0085】本発明のトナーは、キャリアと混合して二成分現像剤として用いることができる。その際、必要に応じて種々の材料でキャリア粒子表面を被覆しても良

17

い。その場合キャリアの帯電能、抵抗及びキャリア表面の凹凸度合いによって、被覆する樹脂の種類や量を適宜に調整するのが良い。

【0086】キャリア表面を被覆する場合、その樹脂としては、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸エステル共重合体、変性あるいは未変性シリコン樹脂、フッ素含有樹脂、ポリアミド樹脂、アイオノマー樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂など或いは、これらの混合物を用いることができる。

【0087】キャリアコアの磁性材料としては、フェライト、鉄過剰型フェライト、マグネタイト、γ-酸化鉄等の酸化物を用いることができる。

【0088】二成分現像剤を調製する場合、トナーとキャリアの混合比率は現像剤中のトナー濃度として、1重量%～15重量%、好ましくは2重量%～13重量%にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が1重量%未満では画像濃度が低くなり、15重量%を超えるとカブリや機内におけるトナー飛散が発生しやすくなる。

【0089】以下に、本発明に係る各物性値及び評価方法について述べる。

【0090】(1) 体積抵抗値の測定

電荷制御剤の体積抵抗値の測定は、図1に示すセルを用いて測定した。

【0091】図1において、11は下部電極を示し、12は上部電極を示し、14は電流計を示し、15は定電圧装置を示し、17は測定サンプルを示し、18はガイドリングを示し、dは測定サンプルの厚みを示し、Aは体積抵抗測定セルを示す。

【0092】セルAにサンプルを充填し、充填したサンプル17に接するように電極11及び12を配し、該電極間に電圧を印加し、その時流れる電流を電流計14で測定することにより求めた。その測定結果は、23℃、65%の環境で充填サンプルのセルとの接触面積 $S = 2 \text{ cm}^2$ 、厚み $d = 1 \text{ mm}$ 、上部電極の荷重 $15 \text{ kg}$ 、印加交流電圧 $5000 \text{ V}$  ( $10000 \text{ Hz}$ )である。

【0093】(2) 摩擦帯電量の測定方法

測定法を図面を用いて詳述する。

【0094】図2はトナーのトリボ電荷量を測定する装置の説明図である。底に500メッシュのスクリーン23のある金属製の測定容器22に、現像剤のスリーブ上から採取した現像剤約0.5～0.9gを入れ金属製のフタ24をする。このときの測定容器22全体の重量を秤り $W_1 \text{ (g)}$ とする。次に、吸引機21(測定容器22と接する部分は少なくとも絶縁体)において、吸引口27から吸引し風量調節弁26を調整して真空計25の圧力を $250 \text{ mmHg}$ とする。この状態で充分、好ましくは約2分間吸引を行いトナーを吸引除去する。このときの電位計29の電位を $V \text{ (ボルト)}$ とする。ここで2

18

8はコンデンサーであり容量を $C \text{ (}\mu\text{F)}$ とする。また、吸引後の測定容器全体の重量を秤り $W_2 \text{ (g)}$ とする。このトナーの摩擦帯電量( $\text{mC/kg}$ )は下式の如く計算される。

【0095】トナーの摩擦帯電量( $\text{mC/kg}$ ) =  $(C \times V) / (W_1 - W_2)$

【0096】(3) カブリの測定方法

カブリの測定は、東京電色社製のREFLECTOMETER MODEL TC-6DSを使用して測定し、シアントナー画像ではamberフィルターを使用し、下記式より算出した。数値が小さい程、カブリが少ない。

【0097】カブリ(反射率)(%) = [標準紙の反射率(%)] - [サンプルの非画像部の反射率(%)]

【0098】(4) 現像性、転写性の評価

先述したように、トナーの現像性及び転写性はそれぞれ画像濃度及びハイライト部の画質に大きく影響することにより、トナーの現像性及び転写性については、得られた転写紙上画像のマクベス画像濃度及びハイライト部の画質より判断した。

【0099】(5) 芳香族カルボン酸誘導体、無機陽、陰イオンの分析

電荷制御剤中の芳香族カルボン酸誘導体及び無機陽イオン、無機陰イオンの含有量の測定は下記の如くおこなった。

【0100】電荷制御剤中の芳香族カルボン酸誘導体の含有量は、秤量した電荷制御剤をクロロホルムに溶解し、得られたクロロホルム溶液にアセトニトリルを加え、芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物を析出させた。得られた液をろ別し、沈殿物とろ液に分離した。分離したろ液に内部標準物として所定量のn-トリデカンを追加し、n-トリデカンを含むろ液をガスクロマトグラフィーにかけ、n-トリデカンの含有量との対比により芳香族カルボン酸誘導体の含有量を求めた。

【0101】電荷制御剤中の無機化合物を構成する無機陽イオン成分及び無機陰イオン成分は、秤量した電荷制御剤をメタノールに溶解又は膨潤させ、次いで、メタノール液に水を加え、メタノール-水混合液を加熱し沸騰させた後に、メタノール-水混合液をろ過した。得られたろ液をICP(inductively coupled plasma)法により無機陽イオン成分を定量し、一方、得られたろ液をイオンクロマトグラフィーで分析することにより無機陰イオン成分を定量した。

【0102】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、これは、本発明を何ら限定するものではない。以下の配合における部数は、特に説明の無い場合が重量部である。

【0103】アルミニウム化合物の製造例1

$\text{NaOH}$  0.5モルの水溶液と3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸 0.4モルを混合し、加熱溶解した。

19

この溶液を  $Al_2(SO_4)_3$  0.1モルの水溶液に添加し加熱攪拌した後、溶液を中性に調整して濾別採取した。採取した白色沈殿物を水洗した後乾燥し、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸アルミニウム化合物 ( $Al$ 化合物No. 1)を得た。

【0104】得られた  $Al$ 化合物No. 1はフリーの3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸を実質的に含有してなく、ナトリウムイオンを40ppm含有し、硫酸イオンを70ppm含有していた。

#### 【0105】クロム化合物の製造例

$Al_2(SO_4)_3$  のかわりに  $Cr_2(SO_4)_3$  を用いる以外はアルミニウム化合物の製造例1と同様にして  $Cr$ 化合物を調製した。

【0106】得られた、 $Cr$ 化合物はフリーの3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸を実質的に含有してなく、ナトリウムイオンを30ppm含有し、硫酸イオンを70ppm含有していた。

#### 【0107】亜鉛化合物の製造例

$Al_2(SO_4)_3$  のかわりに  $ZnCl_2$  を用いる以外は、アルミニウム化合物の製造例1と同様にして  $Zn$ 化合物を調製した。

【0108】得られた  $Zn$ 化合物はフリーの3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸を実質的に含有してなく、ナトリウムイオンを20ppm含有し、クロムイオンを46ppm含有していた。

#### 【0109】アルミニウム化合物の製造例2

3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のかわりに5-tert-オクチルサリチル酸を使用する以外はアルミニウム化合物の製造例1と同様にして  $Al$ 化合物No. 2を調製した。

【0110】得られた  $Al$ 化合物No. 2は5-tert-オクチルサリチル酸を実質的に含有してなく、ナトリウムイオンを30ppm含有し、硫酸イオンを70ppm含有していた。

#### 【0111】電荷制御剤の製造例1

3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸及び硫酸ナトリウム ( $Na_2SO_4$ ) を溶解しているメタノールと水の混合液 (70:30) にアルミニウム化合物No. 1を分散し、噴霧乾燥して、ナトリウムイオンを240ppm含有し、硫酸イオンを560ppm含有している電荷制御剤No. 1を調製した。

【0112】電荷制御剤の組成を表1に示す。

#### 【0113】電荷制御剤の製造例2乃至4

3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸及び硫酸ナトリウムの使用量を変える以外は、製造例1と同様にして電荷制御剤No. 2~4を調製した。電荷制御剤No. 2~4の組成を表1に示す。

#### 【0114】電荷制御剤の製造例5

$Cr$ 化合物を使用し、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸及び硫酸ナトリウムの使用量を変える以外は、

20

製造例1と同様にして電荷制御剤No. 5を調製した。電荷制御剤No. 5の組成を表1に示す。

#### 【0115】電荷制御剤の製造例6

$Zn$ 化合物を使用し、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸及び硫酸ナトリウムの使用量を変える以外は、製造例1と同様にして電荷制御剤No. 6を調製した。電荷制御剤No. 6の組成を表1に示す。

#### 【0116】電荷制御剤の製造例7

$Al$ 化合物No. 2を使用し、5-tert-オクチルサリチル酸を使用し、硫酸ナトリウムの使用量を変える以外は、製造例1と同様にして電荷制御剤No. 7を調製した。電荷制御剤No. 7の組成を表1に示す。

#### 【0117】電荷制御剤の製造例8

3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸及び硫酸ナトリウムの使用量を変える以外は、製造例1と同様にして電荷制御剤No. 8を調製した。電荷制御剤No. 8の組成を表1に示す。

#### 【0118】電荷制御剤の製造例9

3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸の使用量を変え、硫酸カリウムを使用する以外は、製造例1と同様にして電荷制御剤No. 9を調製した。電荷制御剤No. 9の組成を表1に示す。

#### 【0119】電荷制御剤の製造例10

3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸の使用量を変え、硫酸カルシウムを使用する以外は、製造例1と同様にして電荷制御剤No. 10を調製した。電荷制御剤No. 10の組成を表1に示す。

#### 【0120】電荷制御剤の製造例11

3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸の使用量を変え、塩化カリウムを使用する以外は、製造例1と同様にして電荷制御剤No. 11を調製した。電荷制御剤No. 11の組成を表1に示す。

#### 【0121】電荷制御剤の製造例12 (比較例)

テトラ-n-ブチルアンモニウムクロライドを使用する以外は、製造例1と同様にして電荷制御剤No. 12を調製した。電荷制御剤No. 12の組成を表1に示す。

#### 【0122】電荷制御剤の製造例13 (比較例)

p-トルエンスルホン酸ナトリウムを使用する以外は、製造例1と同様にして電荷制御剤No. 13を調製した。電荷制御剤No. 13の組成を表1に示す。

#### 【0123】電荷制御剤の製造例14 (比較例)

$Al$ 化合物No. 1をさらに熱水で良く洗浄し、ナトリウムイオン及び硫酸イオンの含有量を減らした後、製造例1と同様にして電荷制御剤No. 14を調製した。電荷制御剤No. 14の組成を表1に示す。

#### 【0124】電荷制御剤の製造例15 (比較例)

$Al$ 化合物No. 1をさらに熱水で良く洗浄し、ナトリウムイオン及び硫酸イオンの含有量を減らした後、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸の使用量を変える以外は製造例1と同様にして電荷制御剤No. 15を調

21

製した。電荷制御剤No. 15の組成を表1に示す。

【0125】電荷制御剤の製造例16（比較例）

3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸及び硫酸ナトリウムの使用量を変える以外は、製造例1と同様にして電荷制御剤No. 16を調製した。電荷制御剤No. 16の組成を表1に示す。

【0126】電荷制御剤の製造例17（比較例）

Al化合物No. 2を使用し、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸を使用し、硫酸ナトリウムの使用量を変える以外は、製造例1と同様にして電荷制御剤No. 10

22

17を調製した。電荷制御剤No. 17の組成を表1に示す。

【0127】電荷制御剤の製造例18（比較例）

5-tert-オクチルサリチル酸を使用し、硫酸ナトリウムの使用量を変える以外は、製造例1と同様にして電荷制御剤No. 18を調製した。電荷制御剤No. 18の組成を表1に示す。

【0128】

【表1】

表 1

電荷制御 剤No.	金属化合物	芳香族カル ボン酸 誘導体	芳香族カルボ ン酸誘導体/ 金属化合物 (Awt%)(Bwt)	陽イオン (D)	陰イオン (C)	体 積 抵抗値 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
1	3,5-ジ-tert-ブチルサ リチル酸アルミニウム化合物	3,5-ジ-tert -ブチルサリチル酸	6.4/93.6	Na <sup>+</sup> , 240ppm	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 560ppm	$9.2 \times 10^8$
2	3,5-ジ-tert-ブチルサ リチル酸アルミニウム化合物	3,5-ジ-tert -ブチルサリチル酸	6.7/93.3	Na <sup>+</sup> , 460ppm	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 1210ppm	$9.1 \times 10^8$
3	3,5-ジ-tert-ブチルサ リチル酸アルミニウム化合物	3,5-ジ-tert -ブチルサリチル酸	7.2/92.8	Na <sup>+</sup> , 370ppm	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 740ppm	$9.1 \times 10^8$
4	3,5-ジ-tert-ブチルサ リチル酸アルミニウム化合物	3,5-ジ-tert -ブチルサリチル酸	1.1/98.9	Na <sup>+</sup> , 410ppm	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 820ppm	$9.1 \times 10^8$
5	3,5-ジ-tert-ブチルサ リチル酸クロム化合物	3,5-ジ-tert -ブチルサリチル酸	5.9/94.1	Na <sup>+</sup> , 210ppm	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 490ppm	$9.1 \times 10^8$
6	3,5-ジ-tert-ブチルサ リチル酸亜鉛化合物	3,5-ジ-tert -ブチルサリチル酸	6.8/93.2	Na <sup>+</sup> , 220ppm	Cl <sup>-</sup> , 510ppm	$9.1 \times 10^8$
7	5-tert-オクチルサリチ ル酸アルミニウム化合物	3,5-ジ-tert -ブチルサリチル酸	1.5/98.5	Na <sup>+</sup> , 230ppm	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 530ppm	$9.1 \times 10^8$
8 (参考例)	3,5-ジ-tert-ブチルサ リチル酸アルミニウム化合物	3,5-ジ-tert -ブチルサリチル酸	13.9/86.1	Na <sup>+</sup> , 220ppm	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 530ppm	$9.3 \times 10^8$
9	3,5-ジ-tert-ブチルサ リチル酸アルミニウム化合物	3,5-ジ-tert -ブチルサリチル酸	7.2/92.8	Na <sup>+</sup> , 40ppm K <sup>+</sup> , 260ppm	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 370ppm	$9.2 \times 10^8$
10	3,5-ジ-tert-ブチルサ リチル酸アルミニウム化合物	3,5-ジ-tert -ブチルサリチル酸	7.2/92.8	Na <sup>+</sup> , 40ppm Ca <sup>2+</sup> , 450ppm	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 1130ppm	$9.1 \times 10^8$
11	3,5-ジ-tert-ブチルサ リチル酸アルミニウム化合物	3,5-ジ-tert -ブチルサリチル酸	7.2/92.8	Na <sup>+</sup> , 40ppm K <sup>+</sup> , 380ppm	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 60ppm Cl <sup>-</sup> , 350ppm	$9.0 \times 10^8$
12 (比較例)	3,5-ジ-tert-ブチルサ リチル酸アルミニウム化合物	-	0/100	Na <sup>+</sup> , 40ppm テトラ-n-ブチルアモ ニウムイオン480ppm	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 70ppm Cl <sup>-</sup> , 70ppm	$9.7 \times 10^8$
13 (比較例)	3,5-ジ-tert-ブチルサ リチル酸アルミニウム化合物	-	0/100	Na <sup>+</sup> , 390ppm	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 70ppm P-トルエンスルホン酸 イオン2600ppm	$9.6 \times 10^8$
14 (比較例)	3,5-ジ-tert-ブチルサ リチル酸アルミニウム酸	-	0/100	Na <sup>+</sup> , 30ppm	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 60ppm	$9.8 \times 10^8$
15 (比較例)	3,5-ジ-tert-ブチルサ リチル酸アルミニウム酸	3,5-ジ-tert -ブチルサリチル酸	0.7/99.3	Na <sup>+</sup> , 30ppm	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 60ppm	$9.6 \times 10^8$
16 (比較例)	3,5-ジ-tert-ブチルサ リチル酸アルミニウム化合物	3,5-ジ-tert -ブチルサリチル酸	22.6/77.4	Na <sup>+</sup> , 110ppm	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 240ppm	$9.4 \times 10^8$
17 (比較例)	5-tert-オクチルサリチ ル酸アルミニウム化合物	3,5-ジ-tert -ブチルサリチル酸	1.5/98.5	Na <sup>+</sup> , 230ppm	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 530ppm	$9.2 \times 10^8$
18 (比較例)	3,5-ジ-tert-ブチルサ リチル酸アルミニウム化合物	5-tert-オク チルサリチル酸	1.5/98.5	Na <sup>+</sup> , 420ppm	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 1850ppm	$9.1 \times 10^8$

## 【0129】実施例1

- ・ポリオキシプロピレン (2, 2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル)  
) プロパンとフマル酸及び1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸を縮重合して  
得られたポリエステル樹脂 (酸価1. 2) 100部
- ・フタロシアニン顔料 4部
- ・電荷制御剤No. 1 5部

【0130】上記材料をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、二軸押出混練機により熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1～2mm程度に粗粉砕

し、次いでエアージェット方式による微粉砕機で微粉砕した。さらに得られた微粉砕物を分級して、重量平均径が5. 8 $\mu\text{m}$ である青色のトナーを得た。

25

【0131】トナー100部と、水中でアルミナ微粉体100部当り  $\text{iso-C}_4\text{H}_9\text{-Si-(OCH}_3)_3$  の20部で処理した疎水性アルミナ微粉末1.5部とをヘンシェルミキサーで混合し、シアントナーNo. 1を得た。

【0132】実施例2乃至10、参考例及び比較例1乃至7

電荷制御剤No. 2乃至18を使用する以外は、実施例1と同様にしてシアントナーNos 2乃至18を調製した。

【0133】実験例

アクリル変性シリコーンを被覆量1.0部でコーティングしたフェライトキャリア（平均粒径 $50\mu\text{m}$ ）94部

26

に対してトナーNo. 1を6部混合して現像剤とした。

【0134】この現像剤で、カラー複写機CLC-800（キャノン製）を用い画像面積比率25%のオリジナル原稿を用いて $30^\circ\text{C}/80\%\text{RH}$ 及び $25^\circ\text{C}/10\%\text{RH}$ 的环境下で、10000枚の画出しを行った。表3に結果を示したように、この現像剤は現像性及び転写性の耐久性に優れ、環境変動も小さく、10000枚後の飛散も見られず、非常に良好な性能を示した。

10 【0135】以下の実施例2乃至10、参考例及び比較例1乃至7の結果も同様に表2に示した。

【0136】

【表2】

27

28

表 2

	トナール	30℃/80%RH								25℃/10%RH							
		初期				10000枚後				初期				10000枚後			
		画像濃度	画質	帯電量 (nC/kg)	カブリ	画像濃度	画質	帯電量 (nC/kg)	カブリ	画像濃度	画質	帯電量 (nC/kg)	カブリ	画像濃度	画質	帯電量 (nC/kg)	カブリ
実施例1	1	1.71	A	-27	0.4	1.72	A	-26	0.5	1.67	A	-34	0.4	1.66	A	-33	0.5
実施例2	2	1.70	A	-27	0.4	1.71	A	-26	0.5	1.66	A	-35	0.4	1.65	A	-34	0.5
実施例3	3	1.71	A	-26	0.4	1.72	A	-25	0.5	1.67	A	-34	0.4	1.65	A	-33	0.5
実施例4	4	1.69	A	-26	0.4	1.71	A	-25	0.6	1.68	A	-33	0.5	1.66	A	-34	0.6
実施例5	5	1.70	A	-27	0.5	1.72	A	-26	0.6	1.67	A	-34	0.4	1.66	A	-33	0.5
実施例6	6	1.75	A	-25	0.8	1.78	A	-23	0.9	1.64	A	-28	0.6	1.60	A	-29	0.9
実施例7	7	1.70	A	-29	0.5	1.72	A	-29	0.5	1.66	A	-34	0.5	1.64	A	-35	0.8
参考例	8	1.71	A	-28	0.5	1.70	A	-28	0.6	1.70	A	-33	0.4	1.62	A	-34	1.2
実施例8	9	1.72	A	-27	0.5	1.74	A	-26	0.6	1.66	A	-33	0.4	1.64	A	-34	0.6
実施例9	10	1.64	A	-26	0.4	1.66	B	-25	0.5	1.60	A	-35	0.4	1.58	B	-34	0.5
実施例10	11	1.68	A	-27	0.5	1.64	A	-25	0.6	1.64	A	-34	0.4	1.62	A	-35	0.5
比較例1	12	1.61	B	-25	0.6	1.58	C	-23	0.7	1.53	C	-32	0.5	1.44	D	-33	0.6
比較例2	13	1.63	B	-26	0.5	1.62	C	-24	0.6	1.55	C	-33	0.7	1.45	D	-34	0.7
比較例3	14	1.62	A	-28	0.4	1.57	B	-26	0.6	1.56	B	-35	0.4	1.50	C	-37	0.9
比較例4	15	1.61	A	-28	0.5	1.58	B	-27	0.6	1.55	B	-34	0.7	1.51	C	-35	1.0
比較例5	16	1.68	B	-29	0.4	1.70	B	-29	0.5	1.59	B	-36	0.6	1.53	C	-39	1.5
比較例6	17	1.79	A	-24	0.9	1.90	B	-18	2.0	1.63	A	-33	0.8	1.68	B	-36	1.6
比較例7	18	1.80	A	-22	0.9	1.91	B	-18	2.1	1.62	A	-32	0.9	1.66	B	-34	1.9

【0137】画質は、オリジナル画像との目視による対比によって非常に良好（A），良好（B），普通（C），悪い（D）の4段階に評価した。

【0138】現像器からのトナー飛散は、現像器の周囲及び現像器の下部の複写機本体内のトナーにより汚れの程度により下記基準で評価した。

A…現像器からのトナーの飛散が全く認められない。

B…現像器の周囲の機器に現像器から飛散したトナーの付着が目視で確認できる。

C…現像器の下部に現像器からのトナーの少量のこぼれ

が確認される。

D…現像器の下部に現像器からのトナーの多量のこぼれが確認される。

#### 【0139】

【発明の効果】本発明の電荷制御剤は、少なくとも芳香族カルボン酸誘導体、該芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物、無機化合物陽イオン及び無機化合物陰イオンからなり、該電荷制御剤を含有する現像剤は帯電量の耐久性が良好であり、現像性及び転写性も高く高画質を与える。

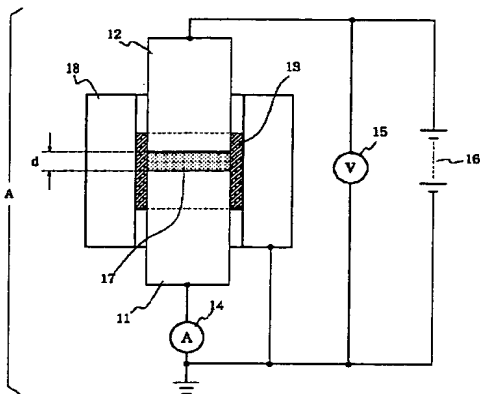


29

【図面の簡単な説明】

【図 1】電荷制御剤の体積抵抗値を測定する装置の説明図である。

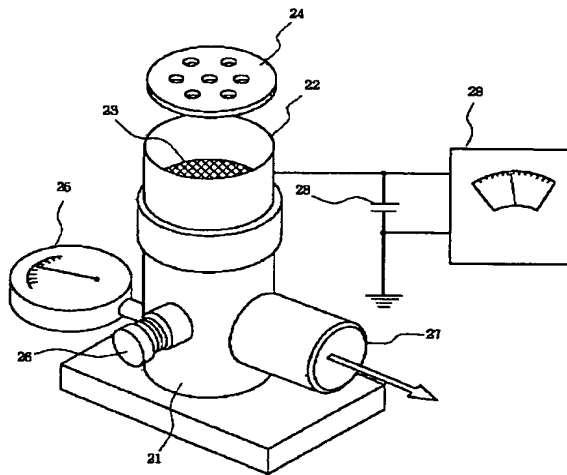
【図 1】



30

【図 2】トナーの摩擦帯電量を測定する装置の説明図である。

【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 井田 哲也  
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号キャ  
ノン株式会社内  
(72)発明者 神林 誠  
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号キャ  
ノン株式会社内  
(72)発明者 飯田 育  
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号キャ  
ノン株式会社内

(72)発明者 岡戸 謙次  
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号キャ  
ノン株式会社内

(56)参考文献 特開 平 4 - 347863 (J P, A)  
米国特許 5346795 (U S, A)

30

(58)調査した分野(Int. Cl. <sup>7</sup>, D B 名)  
G03G 9/08 - 9/097